

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/066220 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/26**,
10/10, 4/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014793

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 61 633.0 30. Dezember 2003 (30.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RATH, Hans, Pe-
ter** [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, 67269 Grünstadt (DE).
PERNER, Thomas [DE/DE]; Fichtenstrasse 13, 76879
Esslingen (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchen-
strasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).

(74) Anwalt: **THALHAMMER, Wolfgang**; Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY REACTIVE, LOW HALOGEN POLYISOBUTENES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG HOCHREAKTIVER POLYISOBUTENE MIT NIEDRIGEM HALOGENGEHALT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing low halogen polyisobutenes. The inventive method is characterized in that isobutene is polymerized in the presence of a catalyst which contains a halogenated Lewis acid, the catalyst is removed and/or deactivated, and the polyisobutene so obtained is brought into contact with a zeolite having an average pore size of from 5 to 15 Å.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit niedrigem Halogengehalt, bei dem man Isobuten in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, der eine halogenhaltige Lewis-Säure umfasst, den Katalysator abtrennt und/oder deaktiviert, und das erhaltene Polyisobuten mit einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å in Kon-
takt bringt.



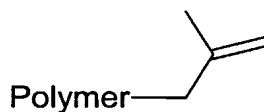
WO 2005/066220 A1

Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit niedrigem Halogengehalt

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit niedrigem Halogengehalt.

Die so genannten hochreaktiven Polyisobutene sind Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an Methylidengruppen. Unter Methylidengruppen werden im Sinne der vorlie-
10 genden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel



15 beschrieben wird, in der "Polymer" für den um eine Isobuteneinheit verkürzten Polyisobutenrest steht. Die Methylidengruppen zeigen die höchste Reaktivität, wohingegen die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül keine oder nur eine geringere Reaktivität bei Funktionalisierungsreak-
20 tionen zeigen. Der Anteil an Methylidengruppen im Molekül ist daher das wichtigste Qualitätsmerkmal der Polyisobutene. Hochreaktive Polyisobutene werden unter anderem als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet.

25 Hochreaktive Polyisobutene können durch Polymerisation von Isobuten unter Katalyse verschiedener Lewis-Säuren erhalten werden. Besonders vorteilhaft sind halogenhaltige Lewis-Säuren wie Bortrifluorid oder Titan-tetrachlorid.

Bei der Katalyse mit halogenhaltigen Lewis-Säuren kommt es jedoch als Nebenreakti-
30 on zur Anlagerung von Halogen an das Polyisobuten bzw. zur Bildung halogenhaltiger Nebenprodukte, wie tertiärer Fluoride des Isobutens und seiner Oligomeren, die teilweise nur schwer aus dem Polyisobuten zu entfernen sind und dieses kontaminieren. Bei der Lagerung des Polyisobutens, insbesondere unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, zerfallen die halogenierten Nebenprodukte unter Freisetzung von Halogenwasser-
35 stoff, wie Fluorwasserstoff, der zu Korrosion an Behältern, Anlagenteilen und dergleichen führt.

Außerdem wurde beobachtet, dass der Gehalt an Methylidengruppen hochreaktiver Polyisobutene bei der Lagerung, insbesondere bei erhöhter Temperatur, abnimmt.
40 Vermutlich bewirken saure Kontaminanten und/oder der freigesetzte Halogenwasserstoff eine Doppelbindungsisomerisierung Methylidendoppelbindungen zu thermodynamisch stabileren innenliegenden Doppelbindungen.

2

Die EP-A 1 081 165 beschreibt eine Möglichkeit zur Verringerung des Halogengehalts von Polyisobuten, indem man es unter Bedingungen mit Aluminiumoxid behandelt, die eine Doppelbindungsisomerisierung weitgehend verhindern. Die Behandlung erfolgt z. B. an einem Aluminiumoxid-Festbett. Es wird postuliert, dass an der Aluminiumoxid-

5 oberfläche eine Spaltung der halogenierten Polyisobutenmoleküle unter Rückbildung von Vinylidengruppen erfolgt.

Das Verfahren erfordert hohe Behandlungstemperaturen von z. B. über 100 °C. Derartige hohe Temperaturen sind nachteilig. Bei der Polymerisation von Isobuten werden häufig leichtflüchtige Verdünnungsmittel, wie C₄-Kohlenwasserstoffe, verwendet. Es ist wünschenswert, die primär erhaltene Lösung des Polyisobutens in dem leichtflüchtigen Verdünnungsmittel direkt der Spaltbehandlung zu unterziehen und das Erfordernis zu umgehen, das Polyisobuten zu isolieren und in einem zweiten, höher siedenden Verdünnungsmittel aufzunehmen. Die Handhabung der primär erhaltenen Polyisobutenlösung bei hohen Temperaturen ist aber schwierig und gefährlich, da die Verdünnungsmittel entflammbar sind und der Dampfdruck der Lösung beim Erwärmen stark ansteigt.

10
15

Bei niedrigen Behandlungstemperaturen haben die vorliegenden Erfinder eine anfängliche gute Entfernung von Halogenverbindungen gefunden; bei längerem Betrieb erfolgt jedoch ein "Durchbruch" halogener Verbindungen und die Halogenkontamination im Effluent steigt stark an. Dies legt nahe, dass die Halogenentfernung bei niedrigen Temperaturen auf einem Chromatographieeffekt beruht, wobei halogenierte Polyisobutene stärker vom Aluminiumoxid zurückgehalten werden als nicht-halogenierte. Sobald die "Front" der halogenierten Polyisobutenmoleküle das Austrittsende des Adsorptionsbetts erreicht, erfolgt keine weitere Halogenentfernung mehr.

20
25

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren anzugeben, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist, d. h. das im Wesentlichen nicht auf Chromatographieeffekten beruht und bei dem eine echte Spaltung der halogenierten Isobutenmoleküle bei moderaten Temperaturen erfolgt, so dass das Verfahren einen langfristigen Betrieb eines Adsorptionsbetts ohne "Durchbruch" halogener Verbindungen erlaubt.

30

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 50000 und einem Gehalt an Methylidengruppen von mehr als 50 Mol-%, bei dem man

35

- a) Isobuten in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, der eine halogenhaltige Lewis-Säure umfasst,
- b) den Katalysator abtrennt und/oder deaktiviert, und
- 40 c) das erhaltene Polyisobuten mit einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å in Kontakt bringt.

Der Ausdruck "Gehalt an Methylidengruppen" bezieht sich auf den prozentualen Anteil von Polyisobutenmolekülen mit Methylidengruppe, bezogen auf die Zahl aller olefinisch ungesättigten Polyisobutenmoleküle in einer Probe. Er kann durch ¹H-NMR- und/oder

45

3

¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelt werden, wie dem Fachmann geläufig ist. Der Gehalt an Methylidengruppen beträgt mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 75 Mol-%.

- 5 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyisobuten weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 50000, vorzugsweise 500 bis 5000, insbesondere 700 bis 2500 auf. Die Dispersizität ($D = M_w/M_n$) beträgt typischerweise weniger als 2,5, vorzugsweise weniger als 2,0 und insbesondere weniger als 1,8.
- 10 Aufgrund der hohen Viskosität der Polyisobutene ist es bevorzugt, das Polyisobuten nicht als solches, sondern in Form einer Lösung in einem Verdünnungsmittel mit dem Adsorptionsmittel zu behandeln. Die Polymerisation des Isobutens erfolgt in der Regel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wobei man eine Lösung des Polyisobutens in dem Verdünnungsmittel erhält. Die erhaltene Lösung des Polyisobutens wird dann wie
- 15 beschreiben weiter behandelt. Alternativ kann man vor dem Inkontaktbringen mit dem Zeolith das Verdünnungsmittel ganz oder teilweise entfernen oder durch Isobutenoligomere ersetzen. Unter "Isobutenoligomeren" sollen vorwiegend aus Isobuten-Wiederholungseinheiten aufgebaute Moleküle mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen (entsprechend einem Molekulargewicht von 112 bis 560) verstanden werden. Besonders
- 20 zweckmäßig benutzt man Isobutenoligomere, die bei der destillativen Aufarbeitung von Isobutenpolymerisaten anfallen ("Oligomerdestillate").

- Zum Inkontaktbringen des Polyisobutens (soweit aus dem Kontext nicht anders ersichtlich, soll "Polyisobuten" im Folgenden auch die Lösung des Polyisobutens in einem
- 25 Verdünnungsmittel umfassen) mit dem Zeolith sind allen denkbaren diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren geeignet. So kann man das Polyisobuten mit Portionen des Adsorptionsmittels versetzen, vorzugsweise unter mechanischer Bewegung, und nach ausreichender Verweilzeit abtrennen, z. B. durch Filtration, Abdekantieren oder ein sonstiges geeignetes Verfahren. Zweckmäßigerweise liegt der Zeolith in einer
- 30 Festbettschüttung vor, die in einer Adsorptionssäule angeordnet ist, durch die das Polyisobuten geleitet wird. Die Adsorptionssäule ist vorzugsweise vertikal angeordnet und wird vom Stoffstrom in Richtung der Schwerkraft oder vorzugsweise entgegen der Schwerkraft durchströmt. Es können auch mehrere hintereinandergeschaltete Adsorptionssäulen verwendet werden.

- 35 Die Behandlung mit dem Zeolith erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C, vorzugsweise 40 bis 95 °C.

- 40 Zeolithe, die auch als Molekularsiebe bezeichnet werden, sind kristalline Aluminosilikate, die ein hochgeordnetes Gerüst mit einem starren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufweisen, welche durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Zur Kompensation der Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder enthalten die Zeolithe Kationen. Das Aluminium im Gitter der Zeolithe kann ganz oder teilweise durch andere Elemente wie B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb, Bi oder Be

oder Gemische davon ersetzt sein. Das Silicium kann durch ein anderes vierwertiges Element, z. B. Ge, Ti, Zr oder Hf, ersetzt sein.

Zeolithe können nach bekannten Verfahren synthetisch hergestellt werden, vgl. z. B.

- 5 Ullmanns Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 4. Aufl. Bd. 17 S. 9-17 (1983). Die Zeolithe können in eine oxidische Bindemittelmatrix, z. B. aus Aluminiumoxiden, Siliciumdioxid, Gemischen von hochdisperssem Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder Ton eingebettet und zu Formkörpern wie Strängen, Kugeln oder Tabletten geformt werden.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Zeolithe mit mittleren Porengrößen von 5 bis 15 Å eingesetzt. Die mittlere Porengröße ist durch den Kristallaufbau festgelegt und kann z. B. aus Röntgenstrukturdaten ermittelt werden. In Zeolithe mit kleineren mittleren Porengrößen können die halogenierten Nebenprodukte schlecht eindiffundieren und werden daher unzureichend gespalten/adsorbiert. Zeolithe mit größeren mittleren Porengrößen können zur vermehrten Doppelbindungsisomerisierung des Polyisobutens führen, insbesondere wenn sie durch Spuren von Fluorwasserstoff oder Wasser aktiviert sind.

15

- 20 Der Zeolith ist vorzugsweise im Wesentlichen säurefrei, um eine übermäßige Doppelbindungsisomerisierung der terminalen Methylen-doppelbindungen des Polyisobutens zu thermodynamisch stabileren Doppelbindungen im Inneren des Makromoleküls zu vermeiden. Man verwendet daher vorzugsweise nicht aktivierte Zeolithe, d. h. solche, die zur Ladungskompensation der negativen Gerüstladung keine Protonen enthalten.
- 25 Im Allgemeinen werden handelsübliche Zeolithe mit basischen pH-Werten ausgeliefert und enthalten Alkali- und/oder Erdalkalimetallkationen zur Ladungskompensation. Derartige Zeolithe haben hohe Basizitätsreserven.

- 30 Bevorzugte Zeolithe sind unter Zeolith A, Zeolith L, Zeolith X und Zeolith Y ausgewählt. Natrium-Zeolith A oder Natrium-Zeolith A, in dem die Natriumionen ganz oder teilweise durch Magnesium- und/oder Calciumionen ersetzt sind, ist besonders bevorzugt.

- Bei der erfindungsgemäßen Zeolith-Behandlung werden vermutlich die halogenierten Nebenprodukte gespalten und die halogenhaltigen Spaltprodukte, wie Fluorwasserstoff, am Zeolith adsorbiert bzw. von den enthaltenen Kationen chemisch gebunden.
- 35 Um eine unerwünschte Aktivierung und/oder strukturelle Veränderung des Zeoliths zu verhindern, ist es bevorzugt, den im Reaktionsaustrag enthaltenen und/oder bei der Spaltung der halogenierten Polyisobutene gebildeten Halogenwasserstoff auch durch andere Säurefänger zu binden.

40

- In bevorzugten Ausführungsformen wird das Polyisobuten daher außerdem mit einem Säurefänger in Kontakt gebracht, der unter Basen, Nitrilverbindungen und immobilisierten Basen ausgewählt ist. Das Inkontaktbringen mit dem Säurefänger erfolgt vorzugsweise vor der Zeolith-Behandlung. Die Basen oder Nitrilverbindungen werden in
- 45 geeigneter Menge zum (zur) Polyisobutenlösung dosiert, z. B. in einer Menge von 5 bis

500 ppm. Man kann auch den Zeolith mit der Base oder Nitrilverbindung vorbehandeln. Bei Verwendung einer immobilisierten Base kann man das (die) Polyisobuten(lösung) über eine Schüttung der immobilisierten Base leiten.

- 5 Als Base eignen sich Ammoniak, organische Amine bzw. Polyamine oder Hydroxylamin. Beispielhafte organische Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Isopropylamine, Diisopropylamin, 2-Ethylhexylamin, Diisobutylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, Tri-n-octylamin, Di-ethylhexylamin, Allylamin, Diallylamin, Triallylamin, Anilin, Benzylamin, Ethylendiamin, 10 Hexamethyldiamin, Tretramethylethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylpentamin, 3-(Methylamino)propylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin und 3-(Dibutylamino)propylamin; Oxyamine wie 3-Methoxypropylamin, 3-Ethoxypropylamin, und 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamin; Hydroxylamine wie N-Methylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, N-15 Methyl-diethanolamin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin und 3-Amino-1-propanol; und Pyridine wie Pyridine und 4-Aminopyridin. Ferner kann man Aminosäuren wie β -Alanin verwenden. Die Aufzählung soll nicht abschließend sein.

Beispielhafte Nitrilverbindungen sind Acetonitril, Propionitril und Benzonitril.

- 20 Unter "immobilisierter Base" werden feste, im Polyisobuten bzw. der Polyisobutenlösung im Wesentlichen unlösliche Basen oder Basen, die auf einen unlöslichen Träger, vorzugsweise einen porösen Träger, aufgebracht sind, verstanden. Unlösliche Basen sind unter anderem Calciumcarbonat, Dolomit, Magnesiumoxid, Zinkoxid. Bei dem po- 25 rösen Träger kann es sich um einen beliebigen festen Träger handeln, wie Aluminiumoxid, Aktivkohle, Kieselgel, Kieselgur und dergleichen.

- Zur Immobilisierung auf einem Träger eignen sich vor allem Hydroxide, Oxide, Carbo- 30 nate, Hydrogencarbonate und/oder Cyanide, insbesondere von Alkalimetallen, wie Natrium oder Kalium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium oder Calcium, oder Zink. Das Immobilisieren der Base auf dem Träger (auch als Dotieren des Trägers mit der Base bezeichnet) erfolgt z. B. durch Imprägnieren des Trägers mit einer Lösung der Base und Trocknen. Besonders bevorzugt sind Natrium- oder Kaliumhydroxid und -cyanid.

- 35 Vorzugsweise ist die immobilisierte Base ausgewählt unter Aluminiumoxid und Aluminiumoxid, das mit einer Base dotiert ist, insbesondere einem oben genannten Hydroxid, Oxid, Carbonat, Hydrogencarbonat und/oder Cyanid,.

- In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man das Polyisobuten nacheinander mit 40 (i) einer immobilisierten Base, vorzugsweise bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C, und (ii) einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å, vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C, in Kontakt.

- 45 Die Deaktivierung/Entfernung des Katalysators erfolgt in vielen Fällen durch Behandlung/Extraktion des Reaktionsaustrages mit Wasser oder einer wässrigen Lösung. Es

- ist vorteilhaft, die mitgeführten Wasserspuren weitgehend zu entfernen und das (die) Polyisobuten(lösung) vor der Zeolithbehandlung zu trocknen und den Wassergehalt z. B. auf weniger als 5 ppm, vorzugsweise weniger als 3 ppm zu verringern. Vorzugsweise behandelt man das (die) Polyisobuten(lösung) in geeigneter Weise, um die Koaleszenz der noch enthaltenen Wasserphase zu fördern, z. B. mittels Filtration über einen Koaleszierfilter. Um den Wassergehalt weiter zu verringern, kann man das Polyisobuten mit einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 4 Å oder weniger in Kontakt bringen. Hierbei sind möglichst tiefe Temperaturen bevorzugt, vorzugsweise eine Temperatur von weniger als 40 °C, z. B. 5 bis 35 °C.
- In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man daher das Polyisobuten nacheinander mit (i) einem ersten Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 4 Å oder weniger, vorzugsweise bei einer Temperatur von 5 bis 35 °C, und (ii) einem zweiten Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å, vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C, in Kontakt. Zweckmäßigerweise kann man dazu eine strukturierte Schüttung zweier unterschiedlicher Zeolithe oder eine Anordnung in Reihe geschalteter Adsorptionssäulen verwenden. So leitet man den Stoffstrom über ein oder mehrere Festbetten, die stromaufwärts zur Strömungsrichtung des Stoffstromes einen Zeolith mit einer mittleren Porengröße von 4 Å oder weniger und stromabwärts einen Zeolith mit einer mittleren Porengröße von 5 bis 15 Å umfassen.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bringt man das Polyisobuten nacheinander mit (i) einer immobilisierten Base, (ii) einem ersten Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 4 Å oder weniger und (iii) einem zweiten Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å in Kontakt.
- Nach der Adsorptionsmittelbehandlung werden das Verdünnungsmittel und gegebenenfalls das nicht umgesetzte Isobuten abgetrennt, in der Regel durch Abdestillieren. Das abdestillierte Verdünnungsmittel kann in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt werden, vorzugsweise ohne weitere Behandlung.
- Nach Abtrennung des Verdünnungsmittels wird der Rückstand, der das gewünschte Polyisobuten enthält, in üblicher Weise aufgearbeitet. Flüchtige Oligomere des Isobutens werden zusammen mit Verdünnungsmittelresten nach üblichen Methoden destillativ entfernt, z. B. bei Temperaturen bis 230 °C im Vakuum. Es eignen sich Umlaufverdampfer, Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Sambay-Verdampfer, Ringspaltverdampfer und dergleichen.
- Die Polymerisation von Isobuten erfolgt vorzugsweise in einem kontinuierlichen Verfahren. Maßnahmen zur kontinuierlichen Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Lewis-Säuren wie Bortrifluorid und wenigstens einem Cokatalysator in inerten organischen Lösungsmitteln zu Polyisobuten sind an sich bekannt. Bei einem kontinuierlichen Verfahren wird kontinuierlich ein Teil der im Polymerisationsreaktor entstandenen Reaktionsmischung ausgetragen. Eine dem Austrag entsprechende Menge an Einsatzmaterialien wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt und mit einer Umlaufmenge vermischt. Das Verhältnis von Umlaufmenge zu Zulaufmenge liegt

laufmenge vermischt. Das Verhältnis von Umlaufmenge zu Zulaufmenge liegt in der Regel im Bereich von 1 000:1 bis 1:1, erfindungsgemäß bevorzugt im Bereich von 500:1 bis 5:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 100:1 v/v. Die mittlere Verweildauer des zu polymerisierenden Isobutens im Polymerisationsreaktor, die durch Reaktionsvolumen und Zulaufmenge bestimmt wird, kann 5 Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Verweilzeiten von 1 bis 30 min, insbesondere 2 bis 20 min sind bevorzugt. Die Polymerisation des Isobutens erfolgt in den für die kontinuierliche Polymerisation üblichen Reaktoren, wie Rührkesseln, Plattenwärmetauschern, Rohr-, Rohr-bündel- und Schlaufenreaktoren, wobei Schlaufenreaktoren, d. h. Rohr(bündel)-reaktoren mit Umlauf und turbulenter Strömung oder Einbauten wie statischen Mischern, d. h. mit Rührkesselcharakteristik, bevorzugt sind. Besonders günstig sind dabei Schlaufenreaktoren mit Rohrquerschnitten, die zu turbulenter Strömung führen. Es können hintereinander geschaltete Reaktoren verwendet werden, insbesondere Anordnungen aus Haupt- und Nachreaktor.

Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von -60°C bis $+40^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise weniger als 0°C , besonders bevorzugt im Bereich von -5°C bis -40°C und speziell im Bereich von -10°C bis -30°C . Die Polymerisationswärme wird entsprechend mit Hilfe einer Kühlvorrichtung abgeführt. Diese kann beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden. Eine andere Möglichkeit, die Polymerisationswärme abzuleiten, ist die Siedekühlung. Dabei wird die freiwerdende Wärme durch Verdampfen des Isobutens und/oder anderer leichtflüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks oder des gegebenenfalls leichtflüchtigen Lösungsmittels abgeführt. Vorzugsweise arbeitet man im erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren unter isothermen Bedingungen, d.h. die Temperatur der flüssigen Reaktionsmischung im Polymerisationsreaktor hat einen stationären Wert und ändert sich während des Betriebs des Reaktors nicht oder nur in geringem Maße.

Die Konzentration des Isobutens in der flüssigen Reaktionsphase liegt in der Regel im Bereich von 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Reaktionsphase. Bei der Herstellung von Polyisobutenen mit zahlenmittleren Molekulargewichten M_n im Bereich von 500 bis 5000 arbeitet man vorzugsweise bei einer Isobutenkonzentration im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1,5 bis 15 Gew.-%. Sofern man eine Anordnung von Hauptreaktor und nachgeschaltetem Nachreaktor verwendet, gelten die genannten Konzentrationen für den Hauptreaktor. Bei der Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mehr als 5000 arbeitet man bevorzugt bei einer Isobutenkonzentration im Bereich von 4 bis 50 Gew.-%.

Der Isobutenumsatz kann prinzipiell beliebig eingestellt werden. Es versteht sich aber von selbst, dass bei sehr niedrigen Isobutenumsätzen das Verfahren unwirtschaftlich ist, wohingegen bei sehr hohen Isobutenumsätzen von mehr als 99% die Gefahr von Doppelbindungsverschiebungen immer größer wird und kürzere Reaktionszeiten und eine verbesserte Wärmeabfuhr erforderlich werden. Üblicherweise wird der Isobute-

umsatz aus diesen Gründen im Hauptreaktor bis zu Werten im Bereich von 20% bis 99% geführt. Besonders bevorzugt sind Isobutenumsätze im Bereich von 70% bis 98%.

- 5 Als Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selbst als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (Fluid Catalyst Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme
10 enthalten in der Regel weniger als 1000 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Typischerweise liegt die Konzentration von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 70 Gew.-%. Derartige C₄-Kohlenwasserstoffströme sind bevorzugte Einsatzmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von
15 Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Verdünnungsmittels.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche Verdünnungsmittel oder Verdünnungsmittelgemische geeignet, die gegenüber den eingesetzten Reagenzien inert sind.
20 Geeignete Verdünnungsmittel sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan z.B. n-Hexan, i-Octan, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol oder Ethylbenzol; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Dichlormethan oder Trichlormethan sowie Mischungen
25 der vorgenannten Verbindungen. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel vor ihrem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren von Verunreinigungen wie Wasser, Carbonensäuren oder Mineralsäuren befreit, beispielsweise durch Adsorption an festen Adsorbentien, wie Aktivkohle, Molekularsieben oder Ionenaustauschern.
- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, der eine Lewis-Säure wie Bortrifluorid, AlCl₃, TiCl₄, BCl₃ oder Aluminiumalkylhalogenide umfasst.

- Besonders bevorzugt sind Bortrifluorid-Komplekkatalysatoren. Hierunter versteht man
35 Katalysatoren aus Bortrifluorid und wenigstens einem Cokatalysator. Geeignete Cokatalysatoren sind in der Regel sauerstoffhaltige Verbindungen. Geeignete sauerstoffhaltige Verbindungen sind neben Wasser organische Verbindungen mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, die wenigstens ein an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Beispiele hierfür sind C₁-C₁₀-Alkanole und -Cycloalkanole, C₂-C₁₀-Diole, Phenol und
40 Alkylphenole, C₁-C₂₀-Carbonsäuren, C₄-C₁₂-Carbonsäureanhydride sowie C₂-C₂₀-Dialkylether. Hierunter bevorzugt werden einwertige Alkanole mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, die gegebenenfalls zusammen mit den C₁-C₂₀-Dialkylethern eingesetzt werden können. Erfindungsgemäß bevorzugt werden in
45 Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren Molverhältnisse von Bortrifluorid zu sauerstoffhaltiger Verbindung im Bereich von 1:1 bis 1:10, insbesondere im Bereich von 1:1,1 bis

1:5 und speziell im Bereich von 1:1,2 bis 1:2,5. Die BF_3 -Konzentration im Reaktor wird man in der Regel im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Reaktionsphase, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 0,7 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,03 bis 0,5 Gew.-% variieren.

5

Die sauerstoffhaltige Verbindung im Bortrifluorid-Komplex-Katalysator umfasst besonders bevorzugt wenigstens einen einwertigen, sekundären Alkohol mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft für geeignete sekundäre Alkohole seien die folgenden genannt: Isopropanol, 2-Butanol, sowie ferner sec.-Pentanole, sec.-Hexanole, sec.-

10

Heptanole, sec.-Octanole, sec.-Nonanole, sec.-Decanole oder sec.-Tridecanole. Außer einwertigen, sekundären Alkoholen können auch (poly-)Etherole des Propen- und Butenoxids verwendet werden. Bevorzugt wird 2-Butanol und insbesondere Isopropanol verwendet.

15

Die Bortrifluorid-Komplexe können in separaten Reaktoren vor ihrem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorgebildet werden, nach ihrer Bildung zwischengelagert und je nach Bedarf in die Polymerisationsapparatur eindosiert werden.

20

Eine andere, bevorzugte Variante besteht darin, dass man die Bortrifluorid-Komplexe in situ in der Polymerisationsapparatur erzeugt. Bei dieser Verfahrensweise wird der jeweilige Cokatalysator gegebenenfalls gemeinsam mit einem Lösungsmittel in die Polymerisationsapparatur eingespeist und Bortrifluorid in der erforderlichen Menge in dieser Mischung der Reaktanten gelöst bzw. komplexiert. Hierbei setzt sich das Bortrifluorid und der Cokatalysator zum Bortrifluorid-Komplex um. Anstelle eines zu-

25

sätzlichen Lösungsmittels kann bei der in situ-Erzeugung des Bortrifluorid-Katalysator-Komplexes Isobuten oder die Reaktionsmischung aus nicht umgesetztem Isobuten und Polyisobuten als Lösungsmittel fungieren.

30

Weitere geeignete Cokatalysatoren sind tertiäre Chloride, die als Initiatoren der lebenden kationischen Polymerisation Verwendung finden, wie p-Dicumylchlorid oder m-Dicumylchlorid. Kombinationen von TiCl_4 und tertiären Chloriden haben sich besonders bewährt.

35

Die aus dem Polymerisationsreaktor ausgetragene Reaktionsmischung enthält noch polymerisierbares Isobuten und Katalysator. Daher schreitet in der Regel die Polymerisation auch im Austrag fort. Hierdurch kann sich das im Polymerisationsreaktor gebildete Polyisobuten nachteilig hinsichtlich Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Endgruppengehalt verändern. Um eine weitere Reaktion zu verhindern, wird daher üblicherweise die Polymerisation durch Deaktivierung des Katalysators abgebro-

40

chen. Die Deaktivierung kann beispielsweise durch Zugabe von Wasser, Alkoholen, Acetonitril, Ammoniak oder wässrigen Lösungen von Mineralbasen oder durch Einleiten des Austrags in eines der vorgenannten Medien bewirkt werden. Bevorzugt ist die Deaktivierung mit Wasser oder wässrigem Ammoniak, die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 1 bis 60 °C (Wassertemperatur) durchgeführt wird. Der so deaktivierte Austrag wird in der oben beschriebenen Weise weiterbehandelt.

45

Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren können auch aus dem Austrag weitgehend abgetrennt und in die Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden. Die Abtrennung und Rückführung des Katalysators aus dem Austrag der Polymerisationsreaktion ist aus der WO 99/31151 bekannt, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Zur Abtrennung des Katalysators aus dem Austrag verwendet man bevorzugt begrenzt lösliche Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren und/oder kühlt das Reaktionsgemisch auf Temperaturen von beispielsweise 5 bis 30 Kelvin unterhalb Reaktortemperatur, vorzugsweise 10 bis 20 Kelvin unterhalb Reaktortemperatur ab. Bei der Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktorausstrag empfiehlt es sich, zuvor die Isobutenkonzentration im Austrag auf Werte unterhalb 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% und insbesondere unterhalb 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Austrag, abzusenken. In der Regel wird man daher den Reaktorausstrag einer weiteren Polymerisationsstufe vor Abtrennung des Katalysators unterwerfen. Daher ist die in der WO 96/40808 beschriebene mehrstufige Polymerisation von Isobuten, bei der Restisobuten des Hauptreaktors auf etwa 0,5 % im Nachreaktor abreagiert, eine bevorzugte Fahrweise für das erfindungsgemäße Verfahren. Vorzugsweise wird diese zweite Polymerisationsstufe bei der gleichen Temperatur wie die erste Polymerisationsstufe oder bei einer niedrigeren Polymerisationstemperatur als die erste Polymerisationsstufe betrieben. In der Regel beträgt die Temperaturdifferenz dabei 0 bis 20 Kelvin, vorzugsweise 0 bis 10 Kelvin.

Durch die Nachreaktion, insbesondere die gekühlte Nachreaktion, kommt es zu einer verstärkten Komplexabscheidung. Die Löslichkeit des Komplexes fällt dabei um wenigstens eine 10er-Potenz, insbesondere, wenn dabei noch eine Temperaturabsenkung vorgenommen wird. Hierbei fällt der Katalysator in Form feinverteilter Tröpfchen an, die in der Regel rasch in eine kohärente Phase übergehen. Die Komplextröpfchen bzw. die kohärente Phase haben eine deutlich höhere Dichte als die Polymerlösung. Sie können daher in der Regel mit Hilfe von Abscheidern, Separatoren oder sonstigen Sammelbehältern von der polymerreichen, katalysatorarmen Produktphase abgetrennt werden. Die dabei abgetrennte polymerreiche Produktphase ist im Allgemeinen homogen und enthält nur noch geringe Mengen löslicher Katalysatoranteile. Diese werden in der zuvor beschriebenen Weise, vorzugsweise mit Wasser, deaktiviert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Vergleichsbeispiele 1 und 2 und Beispiel 3

Man verwendete einen Reaktor, der aus einem Teflonschlauch von 7,1 m Länge und einem Innendurchmesser von 6 mm bestand, über den durch eine Zahnradschleife 1000 l/h Reaktorinhalt im Kreis geführt wurden. Rohr und Pumpe hatten ein Volumen von etwa 200 ml. Der Teflonschlauch und der Pumpenkopf waren in einem Kältebad von -25 °C (Kryostat) angeordnet. Über eine Kapillare mit 2 mm Innendurchmesser führte man 700 g/h einer auf -25 °C vorgekühlten, an Molekularsieb 3 Å bei einer Kontaktzeit von 10 min auf weniger als 3 ppm Wasser getrockneten 50 Gew.-%igen Lösung von Isobuten in Hexan als Zulauf zu.

5,01 mmol/h Bortrifluorid, 8,0 mmol/h Methanol und 0,20 mmol/h Ethylhexanol wurden direkt in den Umlauf auf der Saugseite der Umwälzpumpe eingespeist. Bei einer Reaktortinnentemperatur von -18°C stellte sich eine stationäre Isobutenkonzentration von 4,1 Gew.-% ein.

Der Reaktionsaustrag wurde unmittelbar nach Verlassen des Umlaufs durch eine Stahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm und 1 m Länge gedrückt, die im Kältebad angeordnet war, dann mit aliquoten Wassermengen in einer Mischpumpe gequenchet.

Nach der Phasentrennung behandelte man die organische Phase wie folgt:

In den Vergleichsbeispielen 1 und 2 leitete man die organische Phase bei 75°C über Al_2O_3 . Im Beispiel 3 leitete man die organische Phase über Al_2O_3 , das mit 3 Gew.-% KOH beschichtet war (10°C), dann über Zeolith 3 Å (10°C ; Der Wassergehalt der organischen Phase betrug nach der Behandlung weniger als 3 ppm) und schließlich bei 75°C über Zeolith 10 Å.

Man entgaste 30 min bei 210°C und 2 mbar. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug etwa 810, die Dispersität M_w/M_n etwa 1,65. Der Methylidendoppelbindungs- und Fluorgehalt des erhaltenen Polyisobutens sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 4 und 5

Das obige Vorgehen wurde wiederholt, wobei man jedoch einen Zulauf folgender Zusammensetzung verwendete:

Isobutan	3 Gew.-%
n-Butan	14 Gew.-%
Isobuten	28 Gew.-%
Buten-1	23 Gew.-%
cis-Buten-2	11 Gew.-%
trans-Buten-2	21 Gew.-%
Butadien	0,050 Gew.-%

In den Reaktor wurden 8,55 mmol/h Bortrifluorid, 15,75 mmol/h Methanol und 0,43 mmol/h Ethylhexanol eingespeist.

Im Beispiel 4 behandelte man die organische Phase mit Al_2O_3 , das mit 3 Gew.-% KOH beschichtet war (10°C), dann mit Zeolith 3 Å (10°C) und schließlich bei 75°C mit Zeolith 10 Å. Im Beispiel 5 leitete man die organische Phase über Al_2O_3 , das mit 2 Gew.-% KCN beschichtet war (10°C), dann unter Beimischung von 100 ppm Acetonitril über

Zeolith 3 Å (10 °C) und schließlich bei 75 °C über Zeolith 10 Å, der zuvor mit 1 Gew.-% Acetonitril dotiert worden war.

Tabelle 1

Bsp.	Adsorptionsmittel	Verweilzeit [min] ³⁾	Vinylidengehalt [%]					Fluoridgehalt [%] ⁴⁾				
			Vor Kontakt	Nach Spaltung				Vor Kontakt	Nach Spaltung			
				50 h	100 h	400 h	400 h ¹⁾		50 h	100 h	100 h ¹⁾	400 h ¹⁾
Vgl. 1	Al ₂ O ₃ ²⁾	60	88	85	85	86	83	80	< 1	< 1	< 1	13
Vgl. 2	Al ₂ O ₃ ²⁾	30	88	86	86	-	-	80	< 1	10	15	-
3	Al ₂ O ₃ (KOH)/ Zeolith 3 Å/10 Å	6/4/20	88	87	87	87	87	80	< 1	< 1	1	3
4	Al ₂ O ₃ (KOH)/ Zeolith 3 Å/10 Å	6/4/20	90	87	87	89	89	110	8	11	13	31
5	Al ₂ O ₃ (KCN)+MeCN/ Zeolith 3 Å/10 Å	6/4/20	90	88	87	88	88	110	9	14	14	18

¹⁾ Werte des 10. Zyklus. Ein Zyklus umfasst 400 h Versuchsdauer und 12 h Regenerierung der Adsorptionsmittel im Stickstoffstrom bei 200 °C.

²⁾ aktiviertes Aluminiumoxid der Fa, Procatalyse, Grade D, Korndurchmesser 2 bis 5 mm

³⁾ reelle Verweilzeit, bezogen auf das Lückenvolumen

⁴⁾ Fluoridgehalte der PIB-Lösung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 50000 und einem Gehalt an Methylidengruppen von mehr als 50 Mol-%, bei dem man
 - a) Isobuten in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, der eine halogenhaltige Lewis-Säure umfasst,
 - b) den Katalysator abtrennt und/oder deaktiviert, und
 - c) das erhaltene Polyisobuten mit einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 5 bis 15 Å in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man das Isobuten in Gegenwart eines Verdünnungsmittels polymerisiert, wobei man eine Lösung des Polyisobutens in dem Verdünnungsmittel erhält, und die Lösung des Polyisobutens mit dem Zeolith in Kontakt bringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man das Polyisobuten oder die Lösung des Polyisobutens außerdem mit einem Säurefänger in Kontakt bringt, der unter Basen, Nitrilverbindungen und immobilisierten Basen ausgewählt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Base unter Ammoniak und organischen Aminen ausgewählt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Nitrilverbindung unter Acetonitril, Propionitril und Benzonitril ausgewählt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die immobilisierte Base unter Aluminiumoxid und Aluminiumoxid, das mit Hydroxiden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten und/oder Cyaniden dotiert ist, ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man vor der Zeolith-Behandlung den Wassergehalt des Polyisobutens oder der Lösung des Polyisobutens auf weniger als 10 ppm verringert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem man den Wassergehalt verringert, indem man das Polyisobuten oder die Lösung des Polyisobutens mit einem Zeolith einer durchschnittlichen Porengröße von 4 Å oder weniger in Kontakt bringt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, bei dem die Lewis-Säure Bortrifluorid ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, bei dem das Verdünnungsmittel von Isobuten verschiedene C₄-Kohlenwasserstoffe umfasst.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, bei dem man das Isobuten in Gegenwart eines Verdünnungsmittels polymerisiert, wobei man eine Lösung des

Polyisobutens in dem Verdünnungsmittel erhält, und vor dem Inkontaktbringen mit dem Zeolith das Verdünnungsmittel ganz oder teilweise entfernt oder durch Isobutenoligomere ersetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/26 C08F10/10 C08F4/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 081 165 A (NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED) 7 March 2001 (2001-03-07) cited in the application the whole document	1-11
A	US 6 441 110 B1 (SIGWART CHRISTOPH ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) column 4, line 37 - line 43	1-11
P,A	EP 1 469 013 A (KANEKA CORPORATION) 20 October 2004 (2004-10-20) paragraph '0103!	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2005

Date of mailing of the international search report

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP2004/014793

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1081165	A	07-03-2001	JP 2000239319 A	05-09-2000
			JP 2001106724 A	17-04-2001
			JP 2001131096 A	15-05-2001
			EP 1081165 A1	07-03-2001
			US 6476284 B1	05-11-2002
			CN 1300298 A , C	20-06-2001
			CN 1478764 A	03-03-2004
			ID 27304 A	22-03-2001
			WO 0050472 A1	31-08-2000
US 6441110	B1	27-08-2002	DE 19704482 A1	13-08-1998
			CA 2278835 A1	13-08-1998
			CN 1116317 C	30-07-2003
			DE 59803734 D1	16-05-2002
			WO 9834966 A1	13-08-1998
			EP 0958312 A1	24-11-1999
			ES 2175681 T3	16-11-2002
			JP 2001510500 T	31-07-2001
EP 1469013	A	20-10-2004	EP 1469013 A1	20-10-2004
			WO 03066689 A1	14-08-2003
			JP 2003292531 A	15-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte s Aktenzeichen
PC . . . 004/014793

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/26 C08F10/10 C08F4/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 081 165 A (NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED) 7. März 2001 (2001-03-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
A	US 6 441 110 B1 (SIGWART CHRISTOPH ET AL) 27. August 2002 (2002-08-27) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 43 -----	1-11
P,A	EP 1 469 013 A (KANEKA CORPORATION) 20. Oktober 2004 (2004-10-20) Absatz '0103! -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In
 als Aktenzeichen
 PCT/EP2004/014793

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1081165 A	07-03-2001	JP 2000239319 A	05-09-2000
		JP 2001106724 A	17-04-2001
		JP 2001131096 A	15-05-2001
		EP 1081165 A1	07-03-2001
		US 6476284 B1	05-11-2002
		CN 1300298 A ,C	20-06-2001
		CN 1478764 A	03-03-2004
		ID 27304 A	22-03-2001
		WO 0050472 A1	31-08-2000
US 6441110 B1	27-08-2002	DE 19704482 A1	13-08-1998
		CA 2278835 A1	13-08-1998
		CN 1116317 C	30-07-2003
		DE 59803734 D1	16-05-2002
		WO 9834966 A1	13-08-1998
		EP 0958312 A1	24-11-1999
		ES 2175681 T3	16-11-2002
		JP 2001510500 T	31-07-2001
EP 1469013 A	20-10-2004	EP 1469013 A1	20-10-2004
		WO 03066689 A1	14-08-2003
		JP 2003292531 A	15-10-2003